

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
**特開2000-273351**  
(P 2000-273351 A)  
(43) 公開日 平成12年10月3日 (2000. 10. 3)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト (参考)
C09C 1/56		C09C 1/56	4G069
B01J 21/18		B01J 21/18	M 4J037
23/42		23/42	M 5H018
32/00		32/00	
H01M 4/88		H01M 4/88	C
		審査請求 未請求 請求項の数 5	OL (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-77775

(22) 出願日 平成11年3月23日 (1999. 3. 23)

(71) 出願人 000000284  
大阪瓦斯株式会社  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
(72) 発明者 藤原 賢  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内  
(72) 発明者 馬淵 昭弘  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内  
(74) 代理人 100065215  
弁理士 三枝 英二 (外 9 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒鉛化カーボンブラックの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 耐食性に優れ、しかも優れた電池特性を発揮できるリン酸型燃料電池の触媒担体として適する黒鉛化カーボンブラックを低コストで製造できる方法を提供する。

【解決手段】 カーボンブラック及び黒鉛化促進物質を含む混合物を加熱温度2000～2500℃で加熱処理、又、加熱処理の前又は後に賦活処理を行なうことを特徴とするリン酸型燃料電池の触媒担体用黒鉛化カーボンブラックの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】カーボンブラック及び黒鉛化促進物質を含む混合物を加熱処理することを特徴とする黒鉛化カーボンブラックの製造方法。

【請求項 2】黒鉛化促進物質が、ホウ素元素、ホウ酸、酸化ホウ素、炭化ホウ素、窒化ホウ素及びホウ酸塩から選ばれた少なくとも一種である請求項 1 に記載の黒鉛化カーボンブラックの製造方法。

【請求項 3】加熱温度が 2000～2500℃である請求項 1 又は 2 に記載の黒鉛化カーボンブラックの製造方法。 10

【請求項 4】請求項 1～3 のいずれかに記載の方法において、加熱処理の前又は後に賦活処理を行うことを特徴とするリン酸型燃料電池の触媒担体用黒鉛化カーボンブラックの製造方法。

【請求項 5】請求項 1～4 のいずれかに記載の方法で得られた黒鉛化カーボンブラックに白金を担持してなるリン酸型燃料電池用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リン酸型燃料電池の触媒担体等として適する黒鉛化カーボンブラックの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リン酸型燃料電池は、リン酸水溶液を電解質とする電池であり、基本的には、電解質の両側に多孔質のガス拡散電極からなる正極及び負極を接触させた構造である。このガス拡散電極は、通常、カーボンブラック等の担体に貴金属を担持させた触媒粉末とポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等のバインダー成分からなる触媒層を、電気伝導性に優れた多孔質カーボン基 30 材上に形成したものである。

【0003】リン酸型燃料電池では、この触媒層において、気体である酸素又は酸素と、液体であるリン酸電解質と、固体である触媒の三相が共存する界面部分が形成され、電気化学的反応を直接エネルギーとして取り出すことが可能となる。

【0004】該触媒層を構成する触媒成分において、貴金属触媒の担体は、良好な電気伝導性とリン酸水溶液に対する優れた耐食性を有することが必要であり、従来、 40 オイルファーネスブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラックを用いることが多い。

【0005】しかしながら、カーボンブラックは、電位が 0.8V (vs. RHE) 以上になると、急激に腐食を起こすことが知られており、触媒用担体に腐食が生じると、貴金属触媒が担体から遊離して触媒としての機能を失うという問題点がある。

【0006】触媒用担持体の腐食を抑制する試みとしては、例えば、オイルファーネスブラックを原料として用い、これを水蒸気賦活処理した後、2700℃以上の温 50

度に加熱して黒鉛化する方法 (特開平 6-140047 号公報)、オイルファーネスブラックを 2700℃以上の温度に加熱して黒鉛化し、その後、水蒸気賦活処理を行なう方法等によって、寿命が長く、しかも触媒金属を高分散状態に担持できる触媒用カーボン担体を製造する方法が提案されている。

【0007】しかしながら、これらの方法では、黒鉛化処理を行うために 2700℃以上という高温で熱処理することが必要であり、製造コストが非常に高くなるという問題点がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、耐食性に優れ、しかも優れた電池特性を発揮できるリン酸型燃料電池の触媒用担体として適する黒鉛化カーボンブラックを、低コストで製造できる方法を提供することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、カーボンブラックを原料として用い、これを黒鉛化を促進する機能を有する物質と混合して、加熱処理する方法によれば、従来の処理方法と比べて非常に低い加熱温度で、カーボンブラックを十分に黒鉛化することが可能となることを見出した。そして、この様な方法で黒鉛化されたカーボンブラックは、黒鉛化処理の前又は後に賦活処理することによって、耐食性が良好で、しかも触媒金属を高分散状態で担持し得る触媒用担体となることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、下記の黒鉛化カーボンブラックの製造方法、及びリン酸型燃料電池用触媒を提供するものである。

1. カーボンブラック及び黒鉛化促進物質を含む混合物を加熱処理することを特徴とする黒鉛化カーボンブラックの製造方法。

2. 黒鉛化促進物質が、ホウ素元素、ホウ酸、酸化ホウ素、炭化ホウ素、窒化ホウ素及びホウ酸塩から選ばれた少なくとも一種である上記項 1 に記載の黒鉛化カーボンブラックの製造方法。

3. 加熱温度が 2000～2500℃である上記項 1 又は 2 に記載の黒鉛化カーボンブラックの製造方法。

4. 上記項 1～3 のいずれかに記載の方法において、加熱処理の前又は後に賦活処理を行うことを特徴とするリン酸型燃料電池の触媒担体用黒鉛化カーボンブラックの製造方法。

5. 上記項 1～4 のいずれかに記載の方法で得られた黒鉛化カーボンブラックに白金を担持してなるリン酸型燃料電池用触媒。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明方法では、原料として用いるカーボンブラックは、いかなる方法で製造されたもの

でも良いが、本発明による黒鉛化の効果を十分に発現させるためには、層状構造の発達する前の低温で処理されたカーボンブラックが好ましい。このようなカーボンブラックとしては、例えば、オイルファーネスブラック、アセチレンブラック等を例示できる。

【0012】本発明で用いる黒鉛化促進物質とは、カーボンブラックと混合して加熱した際に、カーボンブラックの黒鉛化を促進する効果を有する物質であり、具体例として、B、Si、Al、Fe等の各元素自体、これらの元素を含む化合物等を挙げることができる。特に、ホウ素元素自体やホウ酸、酸化ホウ素、炭化ホウ素、窒化ホウ素、ホウ酸塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）等のホウ素原子を含有する化合物が好ましい。

【0013】黒鉛化促進物質は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

【0014】本発明方法では、カーボンブラック及び黒鉛化促進物質を含む混合物を加熱して、カーボンブラックを黒鉛化することが必要である。この様な方法によれば、従来の黒鉛化方法と比べて低い温度で加熱するだけで、カーボンブラックを黒鉛化して、結晶性に優れた黒鉛化カーボンブラックとすることができ、低コストで黒鉛化カーボンブラックを得ることができる。

【0015】カーボンブラックと黒鉛化促進物質の混合割合は、カーボンブラック100重量部に対して、黒鉛化促進物質に含まれる黒鉛化を促進する効果を有する元素の量、即ち、B、Si、Al、Fe等の元素量として、0.1~10重量部程度、好ましくは、1~5重量部程度とすればよい。

【0016】加熱温度は、2000℃程度以上、好ましくは、2000~2500℃程度とすればよい。加熱雰囲気は、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気とすればよい。

【0017】この様にして得られる黒鉛化カーボンブラックは、リン酸電解質に対して濡れ難く、耐食性に優れたものとなる。

【0018】上記黒鉛化カーボンブラックをリン酸型燃料電池の触媒用担体として用いるためには、上記黒鉛化処理の前又は後に、賦活処理を行うことが好ましい。賦活処理を行うことによって、比表面積が増加し、カーボン担体に触媒金属を微細に分散させることが可能となり、初期特性等の電池特性を向上させることができる。

【0019】賦活処理は、公知の方法に従って行うことができる。例えば、水蒸気賦活処理として、80℃程度以上の飽和水蒸気を含んだ窒素ガス雰囲気中で800~1000℃程度に加熱することにより賦活処理を行うことができる。

【0020】上記した方法によって賦活処理を行った黒鉛化カーボンブラックは、比表面積が大きく、触媒金属である白金粒子等の貴金属を高分散状態で担持することができ、しかも、耐食性が良好である。

【0021】黒鉛化カーボンブラックに白金粒子等の貴金属を担持させる方法については、特に限定はなく、常法に従えばよい。白金の担持量についても特に限定はなく、公知の触媒と同程度とすれば良く、通常、カーボンブラック100重量部に対して、白金等の貴金属量として、5~20重量部程度とすればよい。

【0022】白金などの触媒金属を担持させた黒鉛化カーボンブラックは、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のバインダー成分と混合して、常法に従って、多孔質カーボンシート等の基材上に塗布して触媒層とすることによって、リン酸型燃料電池用のガス拡散電極とすることができる。

【0023】この様な電極を用いたリン酸型燃料電池は、長寿命であり、しかも初期特性等の電池特性が良好である。

【0024】

【発明の効果】本発明方法によれば、耐食性に優れた黒鉛化カーボンブラックを低コストで製造できる。例えば、製造コストを約100kg/バッチに換算して計算すると、従来の2800℃程度で黒鉛化する方法では、約2000円/kg程度の製造コストであったものが、2000℃程度で黒鉛化する場合には、約1200円/kg程度の製造コストとなり、黒鉛化費用は、30~40%程度削減される。

【0025】また、この黒鉛化カーボンブラックを賦活処理することによって、白金粒子等の貴金属触媒を高分散状態で担持することが可能となり、リン酸型燃料電池の触媒用担体として特に適する黒鉛化カーボンブラックとすることができる。

【0026】

【実施例】以下、実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

カーボンブラック（VULCAN社製、XC-72R）100重量部に対して、黒鉛化促進物質である炭化ホウ素を4重量部（ホウ素原子として、約3重量部）加えて混合し、Ar雰囲気下で2400℃で熱処理を行った。

【0027】得られた黒鉛化カーボンブラックについて、理学電機（株）製のX線広角回折装置（RINT2500）を用いて、面間隔（ $d_{002}$ ）を測定した。

【0028】また、次の方法で、該黒鉛化カーボンブラックの腐食試験を行った。

【0029】まず、黒鉛化カーボンブラック0.55gに90℃の純水100mlを加えて分散液とし、これにPTFEエマルジョン10mlと脱イオン水10mlを加えて攪拌した後、ろ過することにより、マット状の薄い過物を得た。これをペーパータオルに挟んでプレスする工程を3回繰り返した後、100℃で3分、300℃で15分乾燥させ、カーボン重量を秤量した。

【0030】次いで、リン酸を入れたビーカーに、上記

工程で作製したマット状の黒鉛化カーボンブラックを入れ、これを作用電極とし、更に、対極・参照極を組み込んで、190℃で開回路電圧(OCV)を安定させた状態で電圧を1V印加し、約1時間腐食電流を測定した。この腐食電流の対数値を時間の対数に対してプロットし、100分に外挿した。腐食速度は、1Vにおける100分後のカーボン単位重量当たりの電流値( $\mu\text{A}/\text{mg}$ )として表す。結果を下記表1に示す。

#### 実施例2

カーボンブラック100重量部に対して、黒鉛化促進物質として酸化ホウ素を10重量部(ホウ素原子として約2.9重量部)用いたこと以外は、実施例1と同様にして黒鉛化カーボンブラックを作製した。

【0031】得られた黒鉛化カーボンブラックの面間隔の測定結果及び腐食試験結果を下記表1に示す。

#### 実施例3

カーボンブラック100重量部に対して、黒鉛化促進物

質としてホウ酸を20重量部(ホウ素原子として約3.3重量部)用いたこと以外は、実施例1と同様にして黒鉛化カーボンブラックを作製した。

【0032】得られた黒鉛化カーボンブラックの面間隔の測定結果及び腐食試験結果を下記表1に示す。

#### 比較例1

黒鉛化促進物質を用いることなく、実施例1と同様にして黒鉛化カーボンブラックを作製した。

【0033】得られた黒鉛化カーボンブラックの面間隔の測定結果及び腐食試験結果を下記表1に示す。

#### 比較例2

黒鉛化促進物質を用いることなく、熱処理温度を2800℃として、実施例1と同様にして黒鉛化カーボンブラックを作製した。

【0034】得られた黒鉛化カーボンブラックの面間隔の測定結果及び腐食試験結果を下記表1に示す。

【0035】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
面間隔( $d_{002}$ )					
(nm)	0.3413	0.3424	0.3426	0.3453	0.3415
腐食速度					
( $\mu\text{A}/\text{mg}$ )	0.84	0.97	0.98	1.87	0.85

フロントページの続き

(72)発明者 浜岡 寛

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

Fターム(参考) 4G069 AA01 AA03 AA08 BA08A

BA08B BA08C BB04C BB11C

BB15C BB18A BB18C BC75A

BC75B BD03A BD03C CC32

FA01 FA02 FB29 FC04

4J037 AA02 BB21 BB28 CA26 EE11

EE26 EE31 EE47 FF30

5H018 AA04 AS01 BB01 BB08 BB12

DD08 EE01 EE02 EE03 EE08

EE11 EE19 HH08

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-273351

(43)Date of publication of application : 03.10.2000

(51)Int.Cl.

C09C 1/56

B01J 21/18

B01J 23/42

B01J 32/00

H01M 4/88

(21)Application number : 11-077775

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 23.03.1999

(72)Inventor : FUJIWARA MASARU

MABUCHI AKIHIRO

HAMAOKA SATORU

### (54) PREPARATION OF GRAPHITIZED CARBON BLACK

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for preparing at a low cost a graphitized carbon black excellent in corrosion resistance and suitable as a carrier of a catalyst for a phosphoric acid type fuel cell capable of exhibiting excellent cell characteristics.

SOLUTION: A mixture containing carbon black and a graphitization-promoting substance is subjected to a heat treatment at a heating temperature of 2,000-2,500°C with an activating treatment before or after the heat treatment. Desirably the graphitization-promoting substance is at least one selected among boron element, boric acid, boron trioxide, boron carbide, boron nitride and borate salts.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture method of graphitization carbon black that it is suitable as a catalyst support of a phosphoric acid fuel cell etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] A phosphoric acid fuel cell is a cell which uses phosphoric-acid solution as an electrolyte, and is the structure where the positive electrode and negative electrode which become electrolytic both sides from a porous gas diffusion electrode were contacted fundamentally. This gas diffusion electrode forms the catalyst bed which usually consists of binder components, such as catalyst powder, a polytetrafluoroethylene (PTFE), etc. which made support, such as carbon black, support noble metals, on the porosity carbon base material excellent in electrical conductivity.

[0003] In a phosphoric acid fuel cell, in this catalyst bed, the interface portion into which the three phase of the catalyst which is a solid-state coexists with the oxygen or oxygen which is a gas, and the phosphoric-acid electrolyte which is a liquid is formed, and it becomes possible to take out an electrochemical reaction as direct energy.

[0004] In the catalyst component which constitutes this catalyst bed, the support of a noble metal catalyst needs to have good electrical conductivity and the outstanding corrosion resistance over phosphoric-acid solution, and carbon black, such as oil furnace black and acetylene black, is conventionally used for it in many cases.

[0005] However, causing corrosion rapidly, if potential becomes more than 0.8V (vs.RHE) is known, and carbon black has the trouble that a noble metal catalyst is isolated from support and loses the function as a catalyst, when corrosion arises in the support for catalysts.

[0006] As an attempt which suppresses the corrosion of the support for catalysts, after carrying out steam activation processing of this, using oil furnace black as a raw material, the method (JP,6-140047,A) and oil furnace black which are heated and graphitized in temperature of 2700 degrees C or more are heated and graphitized in temperature of 2700 degrees C or more, for example. Then, by the method of performing steam activation processing etc., a life is long and the method of manufacturing the carbon support for catalysts which can moreover support a catalyst metal in the high distribution state is proposed.

[0007] However, by these methods, in order to perform graphitization processing, there is a trouble that it is required to heat-treat by the high temperature of 2700 degrees C or more, and a manufacturing cost becomes very high.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The main purposes of this invention are offering the method the graphitization carbon black for which it is suitable as support for catalysts of the phosphoric acid fuel cell which can demonstrate the cell property which was excellent in corrosion resistance and was moreover excellent being manufactured by the low cost.

[0009]

[Means for Solving the Problem] It mixed with the matter which has the function which promotes graphitization for this, using carbon black as a raw material as a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, and according to the method of heat-treating, this invention person is very low heating temperature compared with the conventional art, and found out the bird clapper as it is possible to fully graphitize carbon black. And the front stirrup of graphitization processing has good corrosion resistance by carrying out activation processing behind, and finds out the support for catalysts and the bird clapper which can moreover support a catalyst metal with a high distribution state, and the carbon black graphitized by such method came to complete this invention here.

[0010] That is, this invention offers the manufacture method of the following graphitization carbon black, and the catalyst for phosphoric acid fuel cells.

1. The manufacture method of the graphitization carbon black characterized by heat-treating the mixture containing carbon black and the graphitization promotion matter.
2. Manufacture method of graphitization carbon black given in above-mentioned term 1 as which graphitization promotion matter was chosen from boron element, boric acid, boron oxide, boron carbide, boron nitride, and borate and which is kind at least.
3. Manufacture method of above-mentioned term 1 whose heating temperature is 2000-2500 degrees C, or graphitization carbon black given in 2.

4. It is the manufacture method of the graphitization carbon black for catalyst supports of the phosphoric acid fuel cell characterized by the front stirrup of heat-treatment performing activation processing behind in a method given in either of the above-mentioned terms 1-3.

5. Catalyst for phosphoric acid fuel cells which comes to support platinum to graphitization carbon black obtained by method of publication by either of above-mentioned terms 1-4.

[0011]

[Embodiments of the Invention] Although the carbon black used as a raw material by this invention method was manufactured by what method, in order to make the effect of the graphitization by this invention fully discover, the carbon black processed at the low temperature before the layer structure progresses is desirable. As such carbon black, oil furnace black, acetylene black, etc. can be illustrated, for example.

[0012] The graphitization promotion matter used by this invention is matter which has the effect which promotes the graphitization of carbon black when it mixes with carbon black and heats, and the compound containing each element itself, such as B, Si, aluminum, and Fe, and these elements etc. can be mentioned as an example. The compound which contains boron atoms, such as the boron element itself, a boric acid, boron oxide, a boron carbide, boron nitride, and borates (sodium salt, potassium salt, etc.), especially is desirable.

[0013] the graphitization promotion matter -- a kind -- independent -- or two or more sorts can be mixed and it can use

[0014] By this invention method, it is required to heat the mixture containing carbon black and the graphitization promotion matter, and to graphitize carbon black. According to such a method, only by heating at low temperature compared with the conventional graphitization method, carbon black can be graphitized, it can consider as graphitization carbon black excellent in crystallinity, and graphitization carbon black can be obtained by the low cost.

[0015] as the amounts of elements, such as the amount of the element which has the effect which promotes the graphitization by which carbon black and a graphitization promotion intermixing-of-material rate are included in the graphitization promotion matter to the carbon black 100 weight section, i.e., B, Si, aluminum, Fe, etc., --0.1 - 10 weight section grade --

(desirable -- 1 - 5 weight section grade -- then, it is good)

[0016] What is necessary is just to make preferably about 2000 degrees C or more of heating temperature into about 2000-2500 degrees C. What is necessary is just to let heating atmosphere be inert atmospheres, such as nitrogen and an argon.

[0017] Thus, the graphitization carbon black obtained cannot get wet easily to a phosphoric-acid electrolyte, and becomes the thing excellent in corrosion resistance.

[0018] In order to use the above-mentioned graphitization carbon black as support for catalysts of a phosphoric acid fuel cell, as for the front stirrup of the above-mentioned graphitization processing, it is desirable behind to perform activation processing. By performing activation processing, specific surface area can increase, it can become possible to make carbon support distribute a catalyst metal minutely, and cell properties, such as an initial property, can be raised.

[0019] Activation processing can be performed according to a well-known method. For example, activation processing can be performed by heating at about 800-1000 degrees C as steam activation processing in the nitrogen gas atmosphere containing the saturated steam about 80 degrees C or more.

[0020] Specific surface area is large, the graphitization carbon black which performed activation processing by the above-mentioned method can support with a high distribution state noble metals, such as a platinum particle which is a catalyst metal, and, moreover, its corrosion resistance is good.

[0021] About the method of making graphitization carbon black supporting noble metals, such as a platinum particle, there is especially no limitation and it should just follow a conventional method. What is necessary is for there to be especially no limitation also about the amount of support of platinum, and just to usually consider as 5 - 20 weight section grade as amounts of noble metals, such as platinum, to the carbon black 100 weight section that what is necessary is just to suppose that it is of the same grade as a well-known catalyst.

[0022] Let the graphitization carbon black which made catalyst metals, such as platinum, support be a gas diffusion electrode for phosphoric acid fuel cells by mixing with binder components, such as a polytetrafluoroethylene (PTFE), applying on base materials, such as a porosity carbon sheet, according to a conventional method, and considering as a catalyst bed.

[0023] The phosphoric acid fuel cell using such an electrode is long lasting, and, moreover, its cell properties, such as an initial property, are good.

[0024]

[Effect of the Invention] According to this invention method, graphitization carbon black excellent in corrosion resistance can be manufactured by the low cost. For example, by the method of graphitizing at conventional about 2800 degrees C, if a manufacturing cost is calculated by converting it into about 100kg / batch, when what was the manufacturing cost of about 2000 yen/kg graphitizes at about 2000 degrees C, it will become the manufacturing cost of about about 1200 yen/kg, and graphitization costs will be cut down about 30 to 40%.

[0025] Moreover, by carrying out activation processing of this graphitization carbon black, it becomes possible to support noble metal catalysts, such as a platinum particle, with a high distribution state, and can consider as the graphitization carbon black for which it is suitable especially as support for catalysts of a phosphoric acid fuel cell.

[0026]

[Example] Hereafter, an example is shown and this invention is explained still in detail.

To the example 1 carbon-black (product [ made from VULCAN ], XC-72R) 100 weight section, the boron carbide which is the graphitization promotion matter was weight-sections[ 4 ] (considering as a boron-atom weight [ about 3 ]-section )-added, and it mixed, and heat-treated at 2400 degrees C under Ar atmosphere.

[0027] About the obtained graphitization carbon black, the spacing (d002) was measured using the X-ray wide angle DI contact sense non-isolated made from Physical science Electrical machinery (RINT2500).

[0028] Moreover, the corrosion test of this graphitization carbon black was performed by the following method.

[0029] First, the thin mat-like filtration object was obtained by adding 100ml of 90-degree C pure water to graphitization carbon black 0.55g, considering as distributed liquid, and filtering, after adding and stirring PTFE emulsion 10ml and 10ml of deionized water to this. After repeating the process pressed in a paper towel on both sides of this 3 times, it was made to dry at 300 degrees C by 100 degrees C for 15 minutes for 3 minutes, and weighing capacity of the carbon weight was carried out.

[0030] Subsequently, further, the graphitization carbon black of the shape of a mat produced at the above-mentioned process was put into the beaker into which the phosphoric acid was put, this was made into the working electrode, and the counter electrode and the reference pole were incorporated, where open-circuit voltage (OCV) is stabilized at 190 degrees C, voltage was impressed 1V, and the corrosion current was measured for about 1 hour. The opposite numeric value of this corrosion current was plotted to the logarithm of time, and it extrapolated in 100 minutes. A corrosion rate is expressed as current value per carbon unit weight of 100 minutes of back in 1V ( $\mu\text{A}/\text{mg}$ ). A result is shown in the following table 1.

Graphitization carbon black was produced like the example 1 to the example 2 carbon-black 100 weight section except having used boron oxide as graphitization promotion matter 10 weight sections (considering as a boron atom about 2.9 weight section).

[0031] The measurement result and corrosion test result of a spacing of graphitization carbon black which were obtained are shown in the following table 1.

Graphitization carbon black was produced like the example 1 to the example 3 carbon-black 100 weight section except having used the boric acid as graphitization promotion matter 20 weight sections (considering as a boron atom about 3.3 weight section).

[0032] The measurement result and corrosion test result of a spacing of graphitization carbon black which were obtained are shown in the following table 1.

Graphitization carbon black was produced like the example 1, without using the example of comparison 1 graphitization promotion matter.

[0033] The measurement result and corrosion test result of a spacing of graphitization carbon black which were obtained are shown in the following table 1.

Graphitization carbon black was produced like the example 1, having used heat treatment temperature as 2800 degrees C, without using the example of comparison 2 graphitization promotion matter.

[0034] The measurement result and corrosion test result of a spacing of graphitization carbon black which were obtained are shown in the following table 1.

[0035]

Table [ ] 1 example 1 Example 2 Example 3 Example 1 of comparison Example 2 of comparison Spacing (d002)  
(nm) 0.3413 0.3424 0.3426 0.3453 0.3415 Corrosion rate ( $\mu\text{A}/\text{mg}$ ) 0.84 0.97 0.98 1.87 0.85.

[Translation done.]